

# VERWENDUNG VON FURFUROL. X

## Katalytische Verwendung zerstäubter Metallschmelzen

Von L. MÉSZÁROS und S. A. GILDE

Institut für Angewandte Chemie der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 15 November, 1967)

Die Verfasser haben einen Reaktortyp entwickelt, in dem aus Schmelzen von Metallen mit niedrigem Schmelzpunkt durch Zerstäubung Metallnebel hergestellt werden. Diese Metallnebel wirken als Katalysatoren oder als chemische Agenzien. Der Reaktor ist für eine kontinuierliche Regeneration des Katalysators angelegt. An der grossen Phasenkontaktoberfläche läuft die chemische Reaktion ab; u. zus. bei günstigen Wärmeaustauschbedingungen an der Metalloberfläche die oxydativ-katalytische, an der Metalloxinoberfläche die chemische Reaktion. Als Modell wurde die oxydative Dekarboxylierungsreaktion Furfurol-Furan benutzt. Die Methode wird als verfahrenstechnisch verallgemeinerungsfähig betrachtet.

Im Laufe unserer Arbeiten auf dem Gebiete der heterogenen chemischen Katalyse haben wir die als Modell-Reaktion gewählte Furfurol-Furan Umwandlung [1] unter Anwendung verschiedener Prinzipien gelöst.

1	$\text{Furfural} \xrightarrow[300-350^\circ\text{C}]{\text{kat.}} \text{Furan} + \text{CO}$
2	$\text{Furfural} \xrightarrow[300-350^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{O kat.}} [\text{Furancarboxylic acid}] + \text{H}_2 \rightarrow \text{Furan} + \text{CO}_2 + \approx 6,3 \text{ cal.}$
3	$\text{Furfural} \xrightarrow[200-450^\circ\text{C}]{\text{O}_2 \text{ kat.}} [\text{Furancarboxylic acid}] \rightarrow \text{Furan} + \text{CO}_2 + \approx 70 \text{ cal.}$
4	$\text{Furfural} \xrightarrow[200-400^\circ\text{C}]{\text{O}_2 \text{ kat.}} [\text{Furancarboxylic acid}] \rightarrow \text{Furan} + \text{CO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Maleic anhydride}$
5	$\text{Me}^{\text{II}} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{MeO} \quad (\text{Me} = \text{metall})$
6	$\text{Furfural} + \text{MeO} \rightarrow [\text{Furancarboxylic acid}] + \text{Me} \rightarrow \text{Furan} + \text{CO}_2$

Zunächst haben wir unter Benutzung eines ruhenden Katalysatorsystems die Reaktion — entgegen dem allgemein gebräuchlichen reduktiven Milieu [1, 2] — unter Anwendung oxydativer Bedingungen verwirklicht [1]. Indem wir das ruhende Katalysatorsystem durch ein das Metallschmelzbett durch perlendes Reaktionsgasgemisch ersetzen, sind wir zu dem Schmelzbettverfahren gelangt [3].

Diesen *Schmelzbett-Reaktionstyp* haben wir auf zwei Wegen weiterentwickelt:

1. Wird die Schmelze mit Luft zerstäubt, so entsteht teilweise Bleioxid, und eine Vereinigung desselben mit Furfurol hat eine unter heterogenen Verhältnissen in der Dampfphase ablaufende, klassische Oxydation zur Folge.

2. Geschieht die Zerstäubung der Schmelze mit einem Furfurol-Luft-Gemisch, so kann von einer Katalyse gesprochen werden, da ein Pb—PbO-Redoxsystem entsteht. Zur Umwandlung einer gegebenen Menge durch die Schmelze geperlten Furfurols in Furan ist eine Gas-Schmelze-Grenzfläche bestimmter Größe erforderlich. In diesem Fall kann — in Analogie zu den in der Schweben benutzten festen Katalysatoren — von der katalytischen Verwendung schwebender und zerstäubter Schmelze gesprochen werden. Natürlich werden je nach den angewandten Verhältnissen und Bedingungen Zerstäubung, Fluidisation und Rauchbildung nacheinander oder parallel nebeneinander auftreten.

In einem gegebenen System kann bei optimaler Temperatur durch Dispergieren der Schmelze und der Reaktionsgase ineinander eine gemeinsame Berührungsfläche entwickelt werden, deren Größe von den Ausführungsbedingungen und der Geometrie der Einrichtung bestimmt wird. Die gemeinsame Berührungsfläche ist auf zwei Wegen herstellbar: entweder werden die Gase durch die Schmelze geperlt, oder die Schmelze wird in den Gasraum zerstäubt. Bei richtiger Wahl der Bedingungen kann die Größe der erhaltenen Berührungsfläche bei beiden Methoden die gleiche sein. Das Zerstäubungsverfahren bietet außerdem eine Möglichkeit zur Anwendung bzw. Untersuchung teurerer Katalysatoren [4—15].

#### *Ein mit zerstäubter Metallschmelze arbeitender kontakt-katalytischer Apparat*

Bei kontakt-katalytischen Einrichtungen ist es wesentlich, eine möglichst große spezifische Oberfläche des Katalysators zu erreichen. Unsere bisherigen Erfahrungen verwertend haben wir einen Apparat entwickelt, der neben dem kontinuierlichen technologischen Betriebsgang die vorteilhaften Eigenschaften des Festbettreaktors, des Schälchen-Reaktors, des Kontaktapparates, des Schmelzbettreaktors und der Wirbelschicht nützlich in sich vereint.

Abb. 1 veranschaulicht schematisch das Prinzip der Einrichtung. Der Reaktor ist im wesentlichen ein senkrechter, etwa 1 m hoher Zylinder. Der untere Teil ist der Schmelzekessel *I*, der elektrisch heizbar ist. In der Mitte des Schmelzekessels ist ein Metallzerstäuber *1* eingebaut, der unter der Oberfläche der Schmelze mit einer nach dem Prinzip der Strahlpumpe funktionierenden Saugöffnung versehen ist. Das Volumen oberhalb der Metallschmelze ist der Sammelraum *II* bzw. der innere Katalysatorraum. Der Raum *III* ist der Metallnebelraum. Die Räume *II* und *III* sind durch eine Einengung *3* voneinander getrennt. Ganz oben ist der Zylinder mit einem die Ausführöffnung schützenden Schirm *10* versehen und endet dann in einem mit Drosselventil *4* versehenen Ausführrohr *5*. Neben dem Drosselventil wurde eine mit Metallfolie verschlossene Berstscheibe angebracht. Im Katalysator-

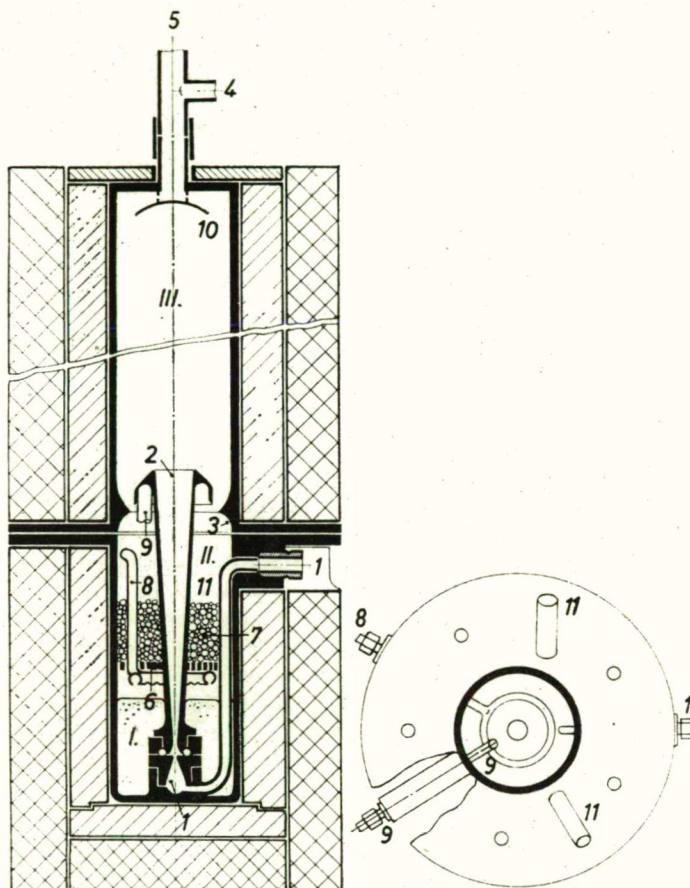


Abb. 1. Schema des mit zerstäubter Metallschmelze arbeitenden kontakt-katalytischen Apparates. I Schmelzekessel, II Sammelraum, III Metallnebelraum, 1 Metallzerstäuber, 2 Venturi-Rohr, 3 Einengung, 4 Drosselventil, 5 Ausführrohr, 6 Keramikgitter, 7 Filtrierschicht, 8 Rohrring zur Einführung des Reaktionsgemisches, 9 Rohrring zur Ausführung des Reaktionsgemisches, 10 Schirm, 11 Stumpf des Thermoelementes

raum ist über der Metallschmelzeoberfläche auf einem Keramikgitter 6 eine Filtrierschicht 7 — ein Haufen Keramikringe — angebracht. Unter dem Rande des Keramikgitters und dem Venturi-Rohr 2 befindet sich je ein mit abwärtsgerichteten Öffnungen versehener Rohrring 8 und 9 zur Ein- bzw. Ausführung des Reaktionsgemisches. Die Temperaturmessung besorgt ein Thermoelement, dessen Stumpf 11 in der mit Pfeil bezeichneten Richtung eingeführt ist.

### *Wirkungsprinzip des Apparates (Abb. 1)*

Durch einen engen Querschnitt werden einige Atmosphären vorgewärmter Luft oder ein für die Reaktion indifferentes Gas durch den Reaktor geleitet. Die Luft (das Gas) tritt durch eine unter dem Niveau der Metallschmelze befindliche, zu einem Venturi-Rohr ausgebildete Düse ein, um am Dach des Apparates zu entweichen. Infolge der in der Enge des Düsenquerschnittes entstehenden Saugwirkung und des hydrostatischen Druckes des Metallschmelzeproduktes wird die durch die Öffnung eintretende Schmelze von der mit großer Geschwindigkeit strömenden Luft dispergiert in die Kammer *III* getrieben, in der die Geschwindigkeit der aufwärtsstrebenden, zerstäubten Luft infolge der Vergrößerung des Querschnittes nachlässt. Aus der Kammer *III* fallen die Metallschmelzeteilchen auf die Filterschicht zurück und durch diese sickernd tropft das Reinmetall in den Schmelzekessel ab. Der zirkulierende Metallnebel wird während des Kreislaufs teilweise oxydiert und dann durch das Furfurol wieder reduziert.

### *Katalyse an zerstäubten Metallschmelzen*

Eine längere Kontaktdauer resultiert, wenn das Reaktionsgemisch unter der Filterschicht *8* eingeleitet wird. So kommt das Reaktionsgemisch mit der Metallschmelze erstmals an der Oberfläche der im Kessel befindlichen Metallschmelze und dann in der Filterschicht in Berührung. Weiter aufwärts dringend trifft es auf großer Fläche mit dem in Kammer *II* und *III* im Gegenstrom abwärtsfallenden bzw. schwebenden Katalysator (zerstäubte Metallschmelzeteilchen) in Kontakt.

Wird als Katalysator Metalloxid verwendet (z. B. bei der Oxydativen Dekarboxylierung von Furfurol zu Furan in Gegenwart von Bleioxid), so wird auch das Metalloxid im Reaktor hergestellt. Die Metalle sind im geschmolzenen Zustand — innerhalb der entsprechenden Temperaturgrenzen — gut oxydierbar. Wenn zur Zerstäubung der Metallschmelze vorerwärmte Luft verwendet wird, so kann an der Oberfläche der zurückfallenden Metallteilchen mit einer ausgiebigen Oxidbildung gerechnet werden. Aus den auf die Filtrierschicht fallenden, geschmolzenen Metallteilchen tropft das reine Metall in den Schmelzekessel ab, während das Metalloxid von der Filtrierschicht aufgefangen wird. Das unterhalb der Filtererschicht eingespeiste Reaktionsgemisch tritt zunächst mit dem sich an der Metallschmelzeoberfläche sammelnden Oxid, dann — die Filtrierschicht passierend — mit dem am Filter aufgefangenen, und schließlich — weiter aufwärts strömend — im Katalysatorraum *II* mit dem an der Oberfläche der abwärtsfallenden Metallteilchen frisch gebildeten Oxid in Berührung.

Ist eine Kontaktnahme der Gase, welche den Katalysatorraum *II* bereits verlassen haben, mit Luft nicht erwünscht, so können sie — noch vor Eintritt in den Raum *III* — durch das mit einem Ventil versehene Ausführrohr *9* abgelassen werden. Ist das eingespeiste Reaktionsgemisch reduzierender Art, dann reduziert es die mit ihm in Berührung kommenden Metalloxide zu reinem Metall, welches in den Schmelzekessel abtropft; statt der reduzierten liefern zur weiteren Reaktion die neuherabfallenden Teilchen frische Oxide.

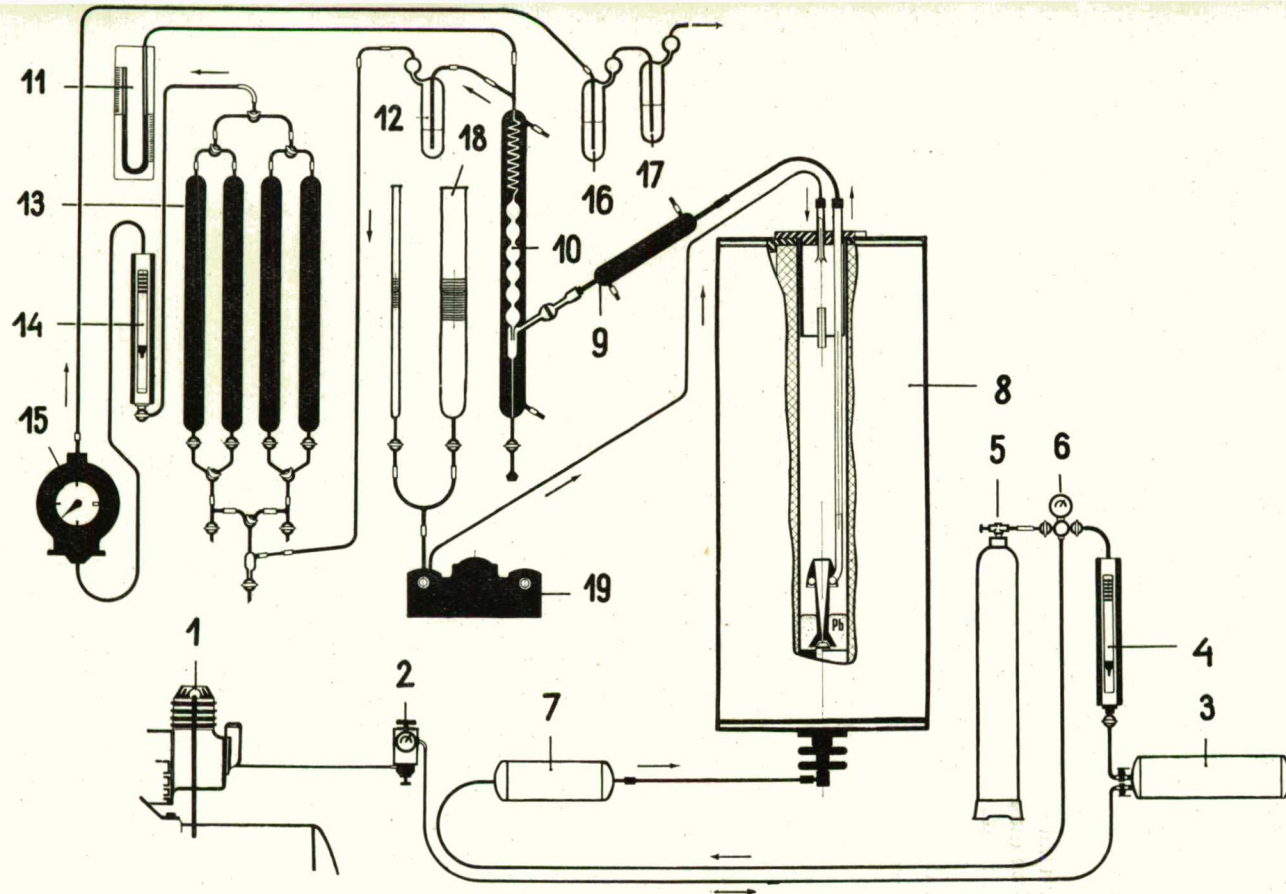


Abb. 2. Mit zerstäubter Schmelze arbeitender Reaktor. 1 Kompressor, 2 Reduzierventil, 3 Pufferbehälter, 4 Rotameter, 5 Kohlensäure- bzw. Stickstoff-Flasche, 6 Anschluss mit Manometer, 7 Vorwärmer, 8 Reaktor, 9 Liebigkühler, 10 Büetten-Kühler, 11 Manometer, 12 Spülvorrichtung, 13 Kohleadsorptionsturm, 14 Rotameter, 15 Gasmesser, 16, 17 doppelte Spülvorrichtung, 18 Flüssigkeitsbürette, 19 Pumpe

*Wirkungsweise des mit zerstäubter Schmelze arbeitenden Reaktors (Abb. 2)*

Aus einem Kompressor 1 gelangt die Luft durch ein Reduzierventil 2, den 40 l fassenden Pufferbehälter 3 und ein Rotameter 4 zur dem mit Manometer versehenen Anschluß 6 durch den auch Kohlendioxid oder Stickstoff aus 5 eingeleitet werden. Die Gase strömen durch einen Vorwärmer 7 in den Reaktor 8 zum Zerstäuber. Mit Hilfe des mit inertem Gas oder Luft betriebenen Bleizerstäubers entsteht im Reaktor ein Metall- oder Metalloxidnebel, an dessen Oberfläche die chemische Reaktion stattfindet. Das Furfurol gelangt aus der Flüssigkeitsbürette 18 durch eine Pumpe 19 zu dem im oberen Teil des Reaktors befindlichen Verdampfer 8 und dann zum „Metallnebelkatalysator“. Nach Ablauf der chemischen Reaktion entweichen die Endgase oben, passieren den eisernen Liebigkühler 9 und den kombinierten Büretten-Kühler 10. Dabei wird ein Teil des Materials sedimentiert. Die gasförmigen Komponenten entweichen durch die Spülvorrichtung 12, dann wird — z. B. im Falle des Furan — ein Teil der Gase im Kohleadsorptionsturmsystem 13 aufgefangen. Mittels Rotameter 14 und Gasmesser 15 werden nun Raumgeschwindigkeit und Menge der verbliebenen Gase gemessen. Die Gase entweichen durch eine doppelte Spülvorrichtung 16, 17. Der Druck des Systems wird beim kombinierten Bürettenkühler mittels des Manometers 11 gemessen. Am Zerstäuber kann der Austrittsquerschnitt der Schmelze sowie der die Zerstäubungsenergie liefernden Gase reguliert werden, d. h. auch bei geringer Raumgeschwindigkeit lassen sich große Gasgeschwindigkeiten erzielen.

Der Metallnebel kann auch mit inertem Gasen dispergiert werden, denen zuvor soviel Luft beigemischt wird, wie zur Oxydation der organischen Komponente in optimaler Menge benötigt wird. Am oberen Teil des Reaktors befindet sich ein Verdampfer, der zentral im Reaktor die organische Komponente verdampft und gleichzeitig eine Vorkühlung für den die Endgase ableitenden Teil bewirkt.

Wir haben unsere Methode zur oxydativen Dekarboxylierung des Furfurols ausgearbeitet, halten aber eine Verallgemeinerung des verfahrenstechnischen Prinzips auch zur Anwendung bei anderen Reaktionen für möglich.

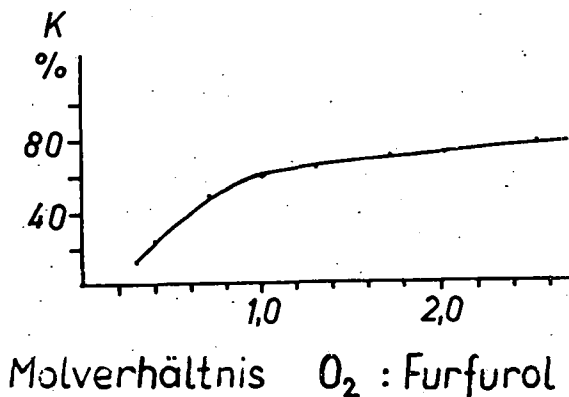


Abb. 3. Abhängigkeit der Konversion vom  $O_2$ -Furfurol-Molverhältnis

### Versuche im Zerstäubungsschmelzbett-Reaktor

Katalysator: 2100 g (10 grammatom) Blei (entspricht 10 mol PbO).

Furfurol-Dosierungsgeschwindigkeit: 100 ml/h (1,21 mol/h).

Die Oxydation erfolgte mit dem Sauerstoff der Luft, der dem zur Zerstäubung benutzten Stickstoff (4 Atm) in entsprechendem Verhältnis untergemengt wurde.

Ergebnisse der Versuche:

Tabelle

O <sub>2</sub> :Furfurol Mol-Verhältnis	K %	P %	A %
0,3	17,9	6,2	34,6
0,4	24,1	8,4	36,8
0,7	50,7	19,3	38,4
1,0	60,2	25,1	41,8
1,3	63,0	29,1	46,2
1,7	69,3	33,0	47,6
2,0	71,4	36,1	50,6
2,5	73,0	39,7	54,5

$$K \text{ (Konversion)} = \frac{\text{umgewandeltes Furfurol in mol}}{\text{eingesetztes Furfurol in mol}} \cdot 100.$$

$$P \text{ (Produktion)} = \frac{\text{entstandenes Furan in mol}}{\text{eingesetztes Furfurol in mol}} \cdot 100.$$

$$A \text{ (Ausnutzung)} = \frac{P}{K}$$

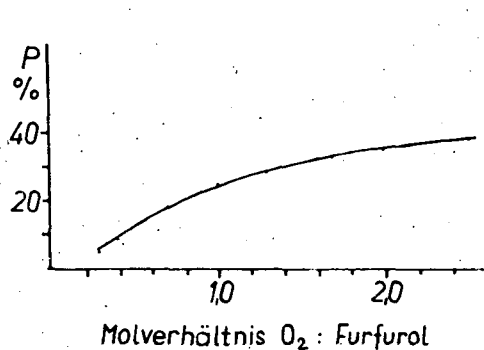


Abb. 4. Abhängigkeit der produktion bezogen auf eingesetztes Furfurol, vom O<sub>2</sub>-Furfurol-Molverhältnis

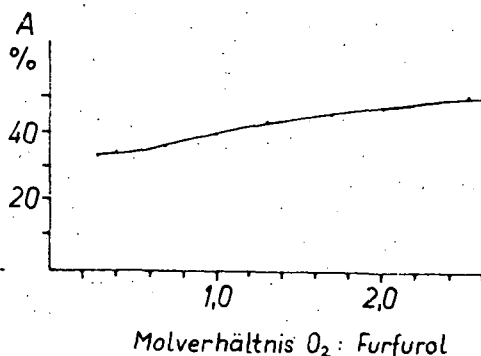


Abb. 5. Ausnutzung =  $\frac{\text{Produktion}}{\text{Konversion}}$ , in Abhängigkeit vom O<sub>2</sub>-Furfurol-Molverhältnis

Tabelle I  
Ergebnisse der Versuche mit dem Pyrophor-Blei-Reaktor

Temperatur °C	K <sub>d</sub> %	P <sub>d</sub> %	A <sub>d</sub> %
230	96,5	20,6	21,3
250	98,5	20,5	21,6
270	83,4	33,0	39,6
290	79,2	29,5	36,5

Tabelle II  
Erschöpfung des Oxydationsmittels bei verschiedenen Temperaturen

Eingesetztes Furfurol ml	K <sub>d</sub> %		
	230 °C	250 °C	270 °C
30	100,0	100,0	98,0
55			89,0
60		89,5	
70	94,0		
85			79,5
100	76,5	97,5	68,0
125			67,5
135	74,5	90,0	
155			65,0
170	61,5	83,0	
180			44,0
200	58,5	51,5	30,0

$d$  = durchschnittlich

$$K \text{ (Konversion)} = \frac{\text{umgewandeltes Furfurol in mol}}{\text{eingesetztes Furfurol in mol}} \cdot 100$$

$$P \text{ (Produktion)} = \frac{\text{entstandenes Furan in mol}}{\text{eingesetztes Furfurol in mol}} \cdot 100$$

$$A \text{ (Ausnutzung)} = \frac{P}{K}$$

#### Literatur

- [1] a) Mészáros, L.: Complete catalytic laboratories, Vol. 1. Part 1—2. (József Attila University — Metrimpex-Labor, Budapest, 1963, 1965.) 299 p. Acta Phys. et Chem. Szeged 8, Suppl. 1. (1962).  
 b) Mészáros, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged 6, 97 (1960).
- [2] Milas, N. A., W. L. Walsh: J. Amer. Chem. Soc. 57, 1389 (1935).
- [3] a) Mészáros, L.: Verfahren zur Durchführung heterogener katalytischer Prozesse in der Dampfphase unter beinahe isothermen Umständen. XVII. Internationaler Kongress für Reine und Angewandte Chemie. München, 4. Sept. 1959.  
 b) Mészáros, L.: Ein Verfahren zur Herstellung von Furan aus Furfurol in der Dampfphase im Rohrofen mit Katalysator-Schmelzen. XVII. Internationaler Kongress für Reine und Angewandte Chemie. München, 4. Sept. 1959. Zusammenfassung: Angew. Chem. 72, 48 (1960).



- c) Mészáros, L.: Chem. Techn. **14**, 607 (1962); Hung. Pat. 146,818 (1958).
- d) Mészáros, L.: Magy. Kém. Folyóirat **66**, 369 (1960); Hung. Pat. 151,590 (1961).
- [4] Mészáros, L.: Eljárás és berendezés heterogén fázisú szerves kémiai reakciók végrehajtására. (Verfahren und Apparatur zur Durchführung organisch-chemischer Reaktionen in heterogener Phase.) Hung. Pat. 153,189 (1966).
- [5] Mészáros, L.: Procedure and apparatus for the accomplishment of heterogeneous organic reactions. Britische Patentanmeldung, 1966.
- [6] Mészáros, L.: Verfahren und Einrichtung zur Durchführung organisch-chemischer Reaktionen in heterogenen Phasen. Deutsche Patentanmeldung, 1966.
- [7] Mészáros, L.: Nagyteljesítményű szabályozható porlasztótömb, valamint üzemelés nehezen porlasztható anyagok porlasztására. (Leistungstarker regulierbarer Zerstäubungsblock, und Betriebsprozess für Zerstäubung schwer pulverisierbarer Materialien.) ME-706, ungarische Patentanmeldung, 1966.
- [8] Mészáros, L.: A Grignard és más fémorganikus vegyületek, könnyű- és nehézfémalkoholátok folyamatos előállítására eljárás és készülék. (Verfahren und Apparatur für fortlaufende Herstellung Grignard- und metallorganischer Verbindungen der leichten und schweren Metallalkoholate.) ME-761, ungarische Patentanmeldung, 1966.
- [9] Mészáros, L.: Eljárás és berendezés kémiai reakciók szikraforgácsolással történő kivitelezésére. (Verfahren und Apparatur für Durchführung chemischer Reaktionen mit Funkenzerspannung.) ME-773, ungarische Patentanmeldung, 1966.
- [10] Mészáros, L.: Method and apparatus for dispersing particles. ME-695, britische Patentanmeldung (Trust der Chemieindustrie), 1966.
- [11] Mészáros, L.: Process and apparatus for the removal of liquids. ME-695, britische Patentanmeldung Metrimpex Aussenhandelsunternehmen, 1965.
- [12] Mészáros, L.: Eljárás és berendezés folyadék, különösen elektrolitoldatok és olvadékok, továbbá képlékeny anyag, valamint anyagalmaz elmozdítására, főként áramoltatás, diszpergálás, illetve alakváltoztatás céljából, valamint organometall vegyületek előállítása érdekében. (Verfahren und Einrichtung insbesondere für die Verschiebung von Elektrolytlösungen und Schmelzen, ferner von bildsamen Stoffen sowie Stoffaggregaten, insbesondere für Stromungs-, Dispergierungs- bzw. Formänderungszwecke, sowie zur Herstellung von Organometall-Verbindungen.) ME-695, ungarische Patentanmeldung, 1966.
- [13] Mészáros, L.: Procédé et dispositif pour déplacer notamment des produits ayant une certaine fluidité. ME-695 französische Patentanmeldung (Metrimpex Aussenhandelsunternehmen), 1966. Französisches Patent Nr. 1480 209.
- [14] Mészáros, L.: Procedimento e dispositivo in particolare per lo spostamento di soluzioni elettrolitiche e di fusioni, inoltre di sostanze plastiche come pure di aggregati di sostanze, in particolare per scopi di fluidizzazione, di dispersione rispettivamente di variazione di forma, come pure per la produzione di composti organometallici. ME-695, italienische Patentanmeldung (Metrimpex Aussenhandelsunternehmen), 1966.
- [15] Mészáros, L.: Förfarande och anordning för beförderung av vätskor, särskilt elektrolytlösningar och smältor, och av plastiska material och materialaggregat, särskilt för strömnings-, dispergerings- och formförändringsändamål, samt för tillverkning av organometallföreningar. ME-695, schwedische Patentanmeldung (Trust der Chemieindustrie), 1966.

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РАСПЫЛЕННЫХ ПЛАВОВ МЕТАЛЛА

Л. Месарош и Ш. А. Гильде

Авторы составили реактор такого типа в котором малейшие обрывки тумана металлов приготовились при помощи распыления плавов металлов с низкой и высокой точками плавления. Металлические частицы играют роль катализаторов или химических агентов. Обеспечилось непрерывное восстановление катализатора в реакторе. В реакторе окислительно-каталитическая реакция на поверхности металла и химическая реакция на поверхности металлической окиси имеют место при очень выгодных условиях передачи тепла и по значительны поверхностям. Окислительно декарбоксилирующая реакция фурфурола-фурана служила моделью. Метод имеет очень широкий круг употребления.